

Взаимодействие фосфоната 1с тетрацианоэтаном в среде диоксана при комнатной температуре приводит к формированию фуранового цикла 2. Уникальной особенностью реакции является сочетание возможности введения активных функциональных групп и ее проведение в простых условиях с высокими выходами. Оказалось исходя из спектральных данных (ЯМР ^{13}C , ^1H , ^{31}P), что соединения 2 относительно малоустойчивы и со временем элиминируют синильную кислоту, что приводит к образованию фурана 3. Целенаправленно это превращение можно провести путем нагревания первого в диметилформамиде.

Таким образом, доступность исходных веществ и легкость получения замещенных фуранов увеличивает значимость синтеза соединений, в структуре которых присутствуют фрагменты, определяющие биологически активную составляющую, в том числе и фунгицидную. В то же время наличие фосфорсодержащего заместителя усиливает биодоступность синтезированных соединений.

1. Kaboudin B., Saadati F. // *Synthesis*. 2004. № 8. P. 1249–1252.

2. Кормачев В.В., Федосеев М.С. *Препаративная химия фосфора*. Пермь: УрО РАН, 1992.

РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ПРОПАРГИЛОВЫЙ СПИРТ/АЦЕТОНИТРИЛ/ГЕКСАКАРБОНИЛМОЛИБДЕН(0)

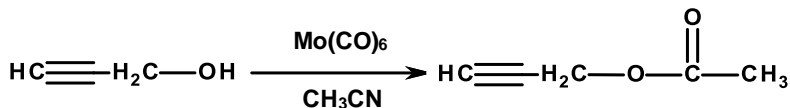
Плотникова А.В., Курамын А.И., Черкасов Р.А.

Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Основываясь на изученных ранее механизмах терминальных алкинов с гексакарбонильными комплексами металлов 6 группы [1] и на том факте, что реакция Соногаширы протекает через стадию окислительного присоединения связи С–Н алкина-1 к нульвалентному металлу [2], мы решили проверить возможность проведения кросс-сочетания галогенаренов и терминальных алкенов в присутствии каталитических количеств гомолигандных карбонильных комплексов металлов группы хрома.

Тем не менее, протекание искомой каталитической реакции кросс-сочетания не наблюдалось. Анализ реакционных смесей с помощью хромато-масс-спектрометрии показал, что галогенарены не принимают участия в реакции функционализации, и единственным продуктом в системе галогенарен/пропаргиловый спирт/ацетонитрил является про-

паргилацетат, выход которого по введенному в реакцию пропаргиловому спирту в пилотных экспериментах составлял 70-75%.



Умеренный каталитический выход сложного эфира по взятому в качестве катализатора Mo(CO)_6 , составляющий 420%, свидетельствует о возможности стехиометрического участия комплекса в обнаруженной реакции – общее количество способных выступать в качестве источника карбонильных групп молекул монооксида углерода в составе карбонильного комплекса металла не превышает общее количество пропаргилового спирта.

Обнаружено, что в выбранных нами условиях кросс-сочетание терминальных алкинов, катализируемое карбонильными комплексами металлов группы хрома, не протекает, возможной причиной чего является достаточно высокая прочность π -комплексов алкина с металлоцентром.

Координируясь с тройной связью терминального алкина, металлоцентр «защищает» кратную связь, в результате чего пропаргиловый спирт вступает в реакцию этерификации, образуя ацетат. Возможным источником ацетата в такой этерификации может являться ацетонитрил, частично подвергающийся гидролизу в процессе реакции. Мы планируем продолжить более детальное изучение механизма обнаруженной реакции.

1. Kuramshin A.I., Nikolaev A.A., Cherkasov R.A. // *Mendeleev Commun.* 2005. V. 4. P. 155–156.

2. Doucet H., Hierso J-C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46, № 6. P. 834–871.